

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 1999/G020	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 08539	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 01/09/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 09/09/1999
Anmelder TICONA GMBH		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 03 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. ☐ **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.

1
2
3
4
5

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L59/02 C08L59/00 C08K3/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	EP 1 057 868 A (TICONA GMBH) 6. Dezember 2000 (2000-12-06) Seite 3, Zeile 12 - Zeile 17 Anspruch 1 ---	1-10
A	WO 93 13166 A (HOECHST CELANESE CORP) 8. Juli 1993 (1993-07-08) Beispiel 1 ---	1-10
A	US 5 393 813 A (SCHAUHOFF STEPHANIE ET AL) 28. Februar 1995 (1995-02-28) in der Anmeldung erwähnt Spalte 3, Zeile 32 - Zeile 61 --- -/-	1-10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Dezember 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/01/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Paalman, R

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 11, 26. Dezember 1995 (1995-12-26) & JP 07 228751 A (POLYPLASTICS CO), 29. August 1995 (1995-08-29) Zusammenfassung *** comparative example 5 **** -----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08539

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1057868	A	06-12-2000	DE 19925491 A	14-12-2000
WO 9313166	A	08-07-1993	BR 9206977 A	05-12-1995
			DE 69225907 D	16-07-1998
			DE 69225907 T	15-10-1998
			EP 0618940 A	12-10-1994
			ES 2118931 T	01-10-1998
			JP 7503262 T	06-04-1995
			MX 9207506 A	01-07-1993
US 5393813	A	28-02-1995	DE 4236465 A	28-04-1994
			AT 154625 T	15-07-1997
			DE 59306783 D	24-07-1997
			DK 595137 T	01-12-1997
			EP 0595137 A	04-05-1994
			ES 2105040 T	16-10-1997
			GR 3024599 T	31-12-1997
			IL 107304 A	30-09-1997
			JP 6192540 A	12-07-1994
			PL 300835 A	16-05-1994
JP 07228751	A	29-08-1995	NONE	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US92/10456

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(5) : C08K 3/34, 7/20, 9/02
US CL : 524/420, 432, 439, 593

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 524/420, 432, 439, 593

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US,A, 4,987,176 (GOERRISEN ET AL.) 22 January 1991 claims 1, 3, 4, 8.	1, 6, 7, 8, 14, 15, 16, 18, 19
Y	US,A, 4,987,174 (YING ET AL.) 22 January 1991 col. 2, lines 54-68, col. 4, lines 28-45, claim 20.	1, 6, 7, 8, 14, 15, 16, 18, 19
Y	US,A, 4,937,312 (COLLINS ET AL.) 26 June 1990 col. 5, lines 12-68, col. 7, lines 17-38.	1, 6, 7, 8, 14, 15, 16, 18, 19
Y	US,A, 4,921,885 (MCKIE ET AL.) 01 May 1990 col. 4, lines 33-50, claims 6, 7, 8.	1, 6, 7, 8, 14, 15, 16, 17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	*T	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
A document defining the general state of the art which is not considered to be part of particular relevance	*X*	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
E earlier document published on or after the international filing date	*Y*	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	*G*	document member of the same patent family
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search 26 JANUARY 1993	Date of mailing of the international search report 26 APR 1993
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. NOT APPLICABLE	Authorized officer <i>OLGA ASINOVSKY</i> Telephone No. (703) 308-2351

Form PCT/ISA/210 (second sheet)(July 1992)*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US92/10456

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US,A, 4,652,594 (AUERBACH ET AL.) 24 March 1987 claims 2, 3, 27.	1, 6, 7, 8, 14, 15, 16, 18, 19
Y	US,A, 4,517,319 (RESKE ET AL.) 14 May 1985 claims 1, 4, 7, 8, 10.	1-5, 11-13, 16-19
Y	US,A, 4,506,053 (SAKURAI ET AL.) 19 March 1985 claim 1.	1

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

TICONA GMBH
Patent- und Lizenzabteilung
Lyoner-Strasse 38
60528 Frankfurt am Main
ALLEMAGNE

Ticona GmbH / Patente

Vorg.

Eing.: 27. MRZ. 2001

ONV.

IMPORTANT NOTICE

Date of mailing (day/month/year)

15 March 2001 (15.03.01)

Applicant's or agent's file reference

1999/G020

International application No.

PCT/EP00/08539

International filing date (day/month/year)

01 September 2000 (01.09.00)

Priority date (day/month/year)

09 September 1999 (09.09.99)

Applicant

TICONA GMBH et al

Ticono
- Datenerfassung -

Eingabe:

Von:

27.03.01

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

AU,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

BR,EP,JP,PL,RU,SI,SK,TR,UA

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 15 March 2001 (15.03.01) under No. WO 01/18114

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

J. Zahra

Telephone No. (41-22) 338.83.38

"Express Mail" mailing label
number EL928737435

Date of Deposit
- MARCH 07, 2002 -

I hereby certify that this paper or fee is
being deposited with the United States Postal
Service "Express Mail Post Office to
Addressee" service under 39 CFR 1.10 on the
date indicated above and is addressed to **BOX**
PCT, **Commissioner for Patents**,
Washington, D.C. 20231

- J. Lynn Ferry -

(Typed or printed name of person mailing
paper or fee)

J. Lynn Ferry
(Signature of person mailing paper or fee)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 15 June 2001 (15.06.01)	
International application No. PCT/EP00/08539	Applicant's or agent's file reference 1999/G020
International filing date (day/month/year) 01 September 2000 (01.09.00)	Priority date (day/month/year) 09 September 1999 (09.09.99)
Applicant WOERNER, Carsten et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 24 March 2001 (24.03.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Claudio Borton
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

3

Applicant's or agent's file reference 1999/G020	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/08539	International filing date (day/month/year) 01 September 2000 (01.09.00)	Priority date (day/month/year) 09 September 1999 (09.09.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08L 59/02		
Applicant TICONA GMBH		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 24 March 2001 (24.03.01)	Date of completion of this report 24 August 2001 (24.08.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
 pages 1-11, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
 pages 1-10, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/08539

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. The subject matter of the present Claims 1 to 10 is regarded as novel over the documents cited in the search report (PCT Article 33(2)). None of these documents discloses polyoxymethylene compositions which contain a combination of polyalkylene glycol, zinc oxide and a nitrogen-containing costabilizer.
2. Inventive step according to PCT Article 33(3) can also be recognized for the subject matter of Claims 1 to 10.
US-A-5 393 813 (D1), which is regarded as the closest prior art, already discloses polyoxymethylene compositions with improved acid stability which contain a mixture of melamine cyanurate, optionally an alkali metal salt of a polycarbonic acid, optionally a polyalkylene glycol and optionally a thermoplastic polyurethane. A combination of a nitrogen-containing stabilizer with polyalkylene glycol and zinc oxide as in the application is not suggested, however.

1
128

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 28 AUG 2001

WIPO PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

TG


Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 1999/G020	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08539	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 01/09/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 09/09/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08L59/02		
Anmelder TICONA GMBH et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 24/03/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 24.08.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Krätzschar, U Tel. Nr. +49 89 2399 2137



I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-11 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-10 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-10
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-10
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-10
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt



Zu Punkt V.:

1. Der Gegenstand der vorliegenden Ansprüche 1-10 wird im Hinblick auf die im Recherchenbericht zitierten Dokumente als neu erachtet (Art. 33(2) PCT). Keines dieser Dokumente offenbart Polyoxymethylen-Zusammensetzungen, die eine Kombination von Polyalkylenglykol, Zinkoxid und stickstoffhaltigem Costabilisator enthalten.
2. Erfinderische Tätigkeit gemäß Artikel 33(3) PCT kann für den Gegenstand der Ansprüche 1-10 ebenfalls anerkannt werden.
Das Dokument US-A-5 393 813 (D1), das als nächstliegender Stand der Technik angesehen wird, offenbart bereits Polyoxymethylenmassen mit verbesserter Säurestabilität, die eine Mischung von Melamincyanurat, ggf. einem Alkalimetallsalz einer Polycarbonsäure, ggf. einem Polyalkylenglykol und ggf. einem thermoplastischem Polyurethan enthalten. Eine Kombination von stickstoffhaltigem Stabilisator mit Polyalkylenglykol und Zinkoxid wie in der Anmeldung wird jedoch nicht vorgeschlagen.

PCT
ANTRAG

Der Unterzeichnete beantragt, daß die vorliegende internationale Anmeldung nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens behandelt wird

PCT/EP 00 / 08539 10/088656	
Internationales Aktenzeichen	
01 SEP 2000	(01.09.2000)
Internationales Anmeldedatum	
EUROPEAN PATENT OFFICE PCT INTERNATIONAL APPLICATION Name des Anmeldeamts und "PCT International Application"	
Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts (falls gewünscht) (max. 12 Zeichen) 1999/G020	

Feld Nr. I BEZEICHNUNG DER ERFINDUNG

Polyoxymethylen mit verbesserter Stabilität gegen Säuren und seine Verwendung

Feld Nr. II ANMELDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Ticono GmbH
An der B 43

D-65451 Kelsterbach
Deutschland

☐ Diese Person ist gleichzeitig Erfinder

Telefonnr.: (069) 305-5792

Telefaxnr.: (069) 305-30786

Fernschreibnr.:

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐

alle Bestimmungsstaaten

☒

alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☐

nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐

die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

WOERNER, Carsten
Quellenstraße 5
64747 Breuberg
Deutschland

Diese Person ist:

☐ nur Anmelder

☒ Anmelder und Erfinder

☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐

Alle Bestimmungsstaaten

☐

alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☒

nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐

die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

☒

Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem Fortsetzungsblatt angegeben.

Feld Nr. IV ANWALT ODER GEMEINSAMER VERTRETER; ODER ZUSTELLANSCHRIFT

Die folgende Person wird hiermit bestellt/ist bestellt worden, um für den (die) Anmelder vor den zuständigen internationalen Behörden in folgender Eigenschaft zu handeln als:

☐

Anwalt

☐

gemeinsamer Vertreter

Name und Anschrift:

(Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.)

Ticono GmbH
Patent- und Lizenzabteilung
Lyoner-Straße 38
D-60528 Frankfurt am Main
Deutschland

Telefonnr.:

(069) 305-5792

Telefaxnr.:

(069) 305-30786

Fernschreibnr.:

☒

Zustellanschrift: Dieses Kästchen ist anzukreuzen, wenn kein Anwalt oder gemeinsamer Vertreter bestellt ist und statt dessen im obigen Feld eine spezielle Zustellanschrift angegeben ist.

Fortsetzung von Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

Wird keines der folgenden Felder benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigelegt werden.

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

ZIEGLER, Ursula
Henry-Moisand-Str. 40
55130 Mainz
Deutschland

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder
- ☒ Anmelder und Erfinder
- ☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐

Alle Bestimmungsstaaten

☐

alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☒

nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐

die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

WITAN, Kurt
Zeil 17 a
65719 Hofheim
Deutschland

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder
- ☒ Anmelder und Erfinder
- ☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐

Alle Bestimmungsstaaten

☐

alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☒

nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐

die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

KURZ, Klaus
Rudolf Breidscheid-Straße 2a
65451 Kelsterbach
Deutschland

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder
- ☒ Anmelder und Erfinder
- ☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐

Alle Bestimmungsstaaten

☐

alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☒

nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐

die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder
- ☐ Anmelder und Erfinder
- ☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐

Alle Bestimmungsstaaten

☐

alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☐

nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐

die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

☐ Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem zusätzlichen Fortsetzungsblatt angegeben.

Feld Nr. V BESTIMMUNG VON STAATEN

Die folgenden Bestimmungen nach Regel 4.9 Absatz a werden hiermit vorgenommen (bitte die entsprechenden Kästchen ankreuzen; wenigstens ein Kästchen muß angekreuzt werden)

Regionales Patent

- ☐ AP ARIPO-Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenia, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swasiland, TZ Vereinigte Republik Tansania, UG Uganda, ZW Simbabwe, MZ Mosambik und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Harare-Protokolls und des PCT ist
- ☐ EA Eurasisches Patent: AM Armenien, AZ Aserbaidshan, BY Belarus, KG Kirgisistan, KZ Kasachstan, MD Republik Moldau, RU Russische Föderation, TJ Tadschikistan, TM Turkmenistan und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Eurasischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- ☒ EP Europäisches Patent: AT Österreich, BE Belgien, CH und LI Schweiz und Liechtenstein, CY Zypern, DE Deutschland, DK Dänemark, ES Spanien, FI Finnland, FR Frankreich, GB Vereinigtes Königreich, GR Griechenland, IE Irland, IT Italien, LU Luxemburg, MC Monaco, NL Niederlande, PT Portugal, SE Schweden und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Europäischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- ☐ OA OAPI-Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Zentralafrikanische Republik, CG Kongo, CI Côte d'Ivoire, CM Kamerun, GA Gabun, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauretanien, NE Niger, SN Senegal, TD Tschad, TG Togo und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat der OAPI und des PCT ist (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben)

Nationales Patent (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben):

- | | |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> AE Vereinigte Arabische Emirate | <input type="checkbox"/> LR Liberia |
| <input type="checkbox"/> AL Albanien | <input type="checkbox"/> LS Lesotho |
| <input type="checkbox"/> AM Armenien | <input type="checkbox"/> LT Litauen |
| <input type="checkbox"/> AT Österreich | <input type="checkbox"/> LU Luxemburg |
| <input checked="" type="checkbox"/> AU Australien | <input type="checkbox"/> LV Lettland |
| <input type="checkbox"/> AZ Aserbaidshan | <input type="checkbox"/> MA Marokko |
| <input type="checkbox"/> BA Bosnien-Herzegowina | <input type="checkbox"/> MD Republik Moldau |
| <input type="checkbox"/> BB Barbados | <input type="checkbox"/> MG Madagaskar |
| <input type="checkbox"/> BG Bulgarien | <input type="checkbox"/> MK Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien |
| <input checked="" type="checkbox"/> BR Brasilien | <input type="checkbox"/> MN Mongolei |
| <input type="checkbox"/> BY Belarus | <input type="checkbox"/> MW Malawi |
| <input type="checkbox"/> CA Kanada | <input type="checkbox"/> MX Mexiko |
| <input type="checkbox"/> CH und LI Schweiz und Liechtenstein | <input type="checkbox"/> MZ Mosambik |
| <input type="checkbox"/> CN China | <input type="checkbox"/> NO Norwegen |
| <input type="checkbox"/> CR Costa Rica | <input type="checkbox"/> NZ Neuseeland |
| <input type="checkbox"/> CU Kuba | <input checked="" type="checkbox"/> PL Polen |
| <input type="checkbox"/> CZ Tschechische Republik | <input type="checkbox"/> PT Portugal |
| <input type="checkbox"/> DE Deutschland | <input type="checkbox"/> RO Rumänien |
| <input type="checkbox"/> DK Dänemark | <input checked="" type="checkbox"/> RU Russische Föderation |
| <input type="checkbox"/> DM Dominica | <input type="checkbox"/> SD Sudan |
| <input type="checkbox"/> EE Estland | <input type="checkbox"/> SE Sweden |
| <input type="checkbox"/> ES Spanien | <input type="checkbox"/> SG Singapur |
| <input type="checkbox"/> FI Finnland | <input checked="" type="checkbox"/> SI Slowenien |
| <input type="checkbox"/> GB Vereinigtes Königreich | <input checked="" type="checkbox"/> SK Slowakei |
| <input type="checkbox"/> GD Grenada | <input type="checkbox"/> SL Sierra Leone |
| <input type="checkbox"/> GE Georgien | <input type="checkbox"/> TJ Tadschikistan |
| <input type="checkbox"/> GH Ghana | <input type="checkbox"/> TM Turkmenistan |
| <input type="checkbox"/> GM Gambia | <input checked="" type="checkbox"/> TR Türkei |
| <input type="checkbox"/> HR Kroatia | <input type="checkbox"/> TT Trinidad und Tobago |
| <input type="checkbox"/> HU Ungarn | <input type="checkbox"/> TZ Vereinigte Republik Tansania |
| <input type="checkbox"/> ID Indonesien | <input checked="" type="checkbox"/> UA Ukraine |
| <input type="checkbox"/> IL Israel | <input type="checkbox"/> UG Uganda |
| <input type="checkbox"/> IN Indien und „Black Box“-Anmeldung | <input checked="" type="checkbox"/> US Vereinigte Staaten von Amerika |
| <input type="checkbox"/> IS Island | |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japan | <input type="checkbox"/> UZ Usbekistan |
| <input type="checkbox"/> KE Kenia | <input type="checkbox"/> VN Viet Nam |
| <input type="checkbox"/> KG Kirgisistan | <input type="checkbox"/> YU Jugoslawien |
| <input type="checkbox"/> KP Demokratische Volksrepublik Korea | <input type="checkbox"/> ZA Südafrika |
| | <input type="checkbox"/> ZW Simbabwe |
| <input type="checkbox"/> KR Republik Korea | |
| <input type="checkbox"/> KZ Kasachstan | |
| <input type="checkbox"/> LC Saint Lucia | |
| <input type="checkbox"/> LK Sri Lanka | |

Kästchen für die Bestimmung von Staaten, die dem PCT nach der Veröffentlichung dieses Formblatts beigetreten sind:

Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen: Zusätzlich zu den oben genannten Bestimmungen nimmt der Anmelder nach Regel 4.9 Absatz b auch alle anderen nach dem PCT zulässigen Bestimmungen vor mit Ausnahme der im Zusatzfeld genannten Bestimmungen, die von dieser Erklärung ausgenommen sind. Der Anmelder erklärt, daß diese zusätzlichen Bestimmungen unter dem Vorbehalt einer Bestätigung stehen und jede zusätzliche Bestimmung, die vor Ablauf von 15 Monaten ab dem Prioritätsdatum nicht bestätigt wurde, nach Ablauf dieser Frist als vom Anmelder zurückgenommen gilt. (Die Bestätigung einer Bestimmung erfolgt durch die Einreichung einer Mitteilung, in der diese Bestimmung angegeben wird, und die Zahlung der Bestimmungs- und der Bestätigungsgebühr. Die Bestätigung muß beim Anmeldeamt innerhalb der Frist von 15 Monaten eingeht.)

Feld Nr. VI PRIORITÄTSANMELDUNG		<input type="checkbox"/> Weitere Prioritätsansprüche sind im Zusatzfeld angegeben.		
Anmeldedatum der früheren Anmeldung (Tag/Monat/Jahr)	Aktenzeichen der früheren Anmeldung	Ist der frühere Anmeldung eine:		
		ationale Anmeldung: Staat	regionale Anmeldung:* regionales Amt	internationale Anmeldung: Anmeldeamt
Zeile(1) 9. September 1999 09.09.1999	19943178.7-43	DE		
Zeile(2)				
Zeile(3)				

☐ Das Anmeldeamt wird ersucht, eine beglaubigte Abschrift der oben in der (den) Zeile(n)

bezeichneten früheren Anmeldung(en) zu erstellen und dem internationalen Büro zu übermitteln (nur falls die frühere Anmeldung(en) bei dem Amt eingereicht worden ist(sind), das für die Zwecke dieser internationalen Anmeldung Anmeldeamt ist)

* Falls es sich bei der früheren Anmeldung um eine ARIPO-Anmeldung handelt, so muß in dem Zusatzfeld mindestens ein Staat angegeben werden, der Mitgliedstaat der Pariser Verbandsübereinkunft zum Schutz des gewerblichen Eigentums ist und für den die frühere Anmeldung eingereicht wurde.

Feld Nr. VII INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE

Wahl der internationalen Recherchenbehörde (ISA)
(falls zwei oder mehr als zwei internationale Recherchen-
behörden für die Ausführung der internationalen Recherche
zuständig sind, geben Sie die von Ihnen gewählte Behörde an;
Ieder Zweibuchstaben-Code kann benutzt werden):

ISA /

Antrag auf Nutzung der Ergebnisse einer früheren Recherche; Bezugnahme auf diese frühere
Recherche (falls eine frühere Recherche bei der internationalen Recherchenbehörde beantragt oder
von ihr durchgeführt worden ist):

Datum (Tag/Monat/Jahr):

Aktenzeichen: Staat(oder regionales Amt):

Feld Nr. VIII KONTROLLISTE; EINREICHUNGSSPRACHE

Diese internationale Anmeldung enthält
die folgende Anzahl von Blättern:

Antrag 4
Beschreibung(ohne
Sequenzprotokollteil): 11
Ansprüche: 2
Zusammenfassung: 1
Zeichnungen:
Sequenzprotokollteil
der Beschreibung
Blattzahl insgesamt: 18

Dieser internationalen Anmeldung liegen die nachstehend angekreuzten Unterlagen bei:

1. ☒ Blatt für die Gebührenberechnung
2. ☐ Gesonderte unterzeichnete Vollmacht
3. ☒ Kopie der allgemeinen Vollmacht; Aktenzeichen (falls vorhanden):
4. ☐ Begründung für das Fehlen einer Unterschrift
5. ☒ Prioritätsbeleg(e), in Feld Nr. VI durch
folgende Zeilennummer gekennzeichnet:
6. ☐ Übersetzung der internationalen Anmeldung in die folgende Sprache:
7. ☐ Gesonderte Angaben zu hinterlegten Mikroorganismen oder anderem biologischen
Material
8. ☐ Protokoll der Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenzen in computerlesbarer Form
9. ☐ Sonstige (einzeln auflisten):

Abbildung der Zeichnungen, die
mit der Zusammenfassung
veröffentlicht werden soll (Nr.):

Sprache, in der die
internationale Anmeldung
eingereicht wird; Deutsch

Feld Nr. IX UNTERSCHRIFT DES ANMELDERS ODER DES ANWALTS

Der Name jeder unterzeichnenden Person ist neben der Unterschrift zu wiederholen, und es ist anzugeben, sofern sich dies nicht eindeutig aus dem
Antrag ergibt, in welcher Eigenschaft die Person unterzeichnet.


Dr. Gerhard Aulmich
(AV-Nr. 40983)

1. Datum des tatsächlichen Eingangs dieser internationalen Anmeldung:	Vom Anrr 01 SEP 2000	(01.09.2000)	2. Zeichnungen
3. Geändertes Eingangsdatum aufgrund nachträglich, jedoch fristgerecht eingegangener Unterlagen oder Zeichnungen zur Vervollständigung dieser internationalen Anmeldung:			<input type="checkbox"/> einge- gangen:
4. Datum des fristgerechten Eingangs der angeforderten Richtigstellungen nach Artikel 11(2) PCT:			<input type="checkbox"/> nicht ein- gegangen:
5. Internationale Recherchenbehörde (falls zwei oder mehr zuständig sind): ISA/	6. <input type="checkbox"/> Übermittlung des Recherchenexemplars bis zur Zahlung der Recherchegebühr aufgeschoben		

Datum des Eingangs des Aktenexemplars
beim Internationalen Büro:

Vom Internationalen Büro auszufüllen

"Express Mail" mailing label
number EL928737435

Date of Deposit
-MARCH 07, 2002-

I hereby certify that this paper or fee is
being deposited with the United States Postal
Service "Express Mail Post Office to
Addressee" service under 37CFR 1.10 on the
date indicated above and is addressed to **Box**
PCT, Commissioner for Patents,
Washington, D.C. 20231

-J. Lynn Ferry-

(Typed or printed name of person mailing
paper or fee)

J. Lynn Ferry
(Signature of person mailing paper or fee)

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization

International Bureau

WIPO

(43) International publication date

15 March 2001 (15.03.2001)

PCT

(10) International publication number

WO 01/18114 A1

(51) International patent classification⁷:
59/00, C08K 3/22

C08L 59/02,

(DE). WITAN, Kurt [DE/DE]; Zeil 17 a, 65719 Hofheim
(DE). KURZ, Klaus [DE/DE]; Rudolf-Breidscheid-
Strasse 2a, 65451 Kelsterbach (DE).

(21) International application number: PCT/EP00/08539

(22) International filing date: 1 September 2000 (01.09.2000)

(81) Designated states (national): AU, BR, JP, PL, RU, SI,
SK, TR, UA, US.

(25) Language of filing: German

(84) Designated states (regional): European Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE).

(26) Language of publication: German

(30) Data relating to the priority:

199 43 178.7 9 September 1999 (09.09.1999) DE

Published:

- With the International Search Report.
- Before expiry of the period provided for amending the claims, will be republished if such amendments are received.

(71) Applicant (for all designated States except US): TICONA
GMBH [DE/DE]; An der B 43, 65451 Kelsterbach (DE).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (US only): WOERNER, Carsten
[DE/DE]; Quellenstrasse 5, 64747 Breuberg (DE). ZIEGLER,
Ursula [DE/DE]; Henry-Moisand-Strasse 40, 55130 Mainz

For an explanation of the two-letter codes and the other
abbreviations, reference is made to the explanations
("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") at the
beginning of each regular edition of the PCT Gazette.

As printed

(54) Title: POLYOXYMETHYLENE WITH IMPROVED ACID STABILITY AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: POLYOXYMETHYLEN MIT VERBESSERTER STABILITÄT GEGEN SÄUREN UND SEINE VERWEN-
DUNG

(57) Abstract: The invention relates to polyoxymethylene with an improved acid stability. The inventive polyoxymethylene contains A) 84 to 99.79 % by weight of at least one polyoxymethylene homo- or copolymer, B) 0.1 to 5 % by weight of at least one polyalkylene glycol, C) 0.1 to 10 % by weight zinc oxide and D) 0.01 to 1 % by weight of one or more nitrogen-containing costabilizers, with the sum of the weight percentages of components A to D adding up to 100 %. The inventive polyoxymethylene is especially useful for the production of molded articles that are exposed to aggressive acids and aggressive acidic cleaning agents, especially for use in sanitary installations and domestic appliances.

(57) Zusammenfassung: Polyoxymethylen mit verbesserter Stabilität gegen Säuren, enthaltend A 84 bis 99,79 Gew.-% mindestens eines Polyoxymethylenhomo- oder copolymerisats, B 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens eines Polyalkylenglykols, C 0,1 bis 10 Gew.-% Zinkoxyd und D 0,01 bis 1 Gew.-% eines oder mehrerer stickstoffhaltiger Costabilisatoren, wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A bis D 100 % ergibt. Dieses Polyoxymethylen ist besonders vorteilhaft verwendbar zur Herstellung von Formteilen für den Einsatz im Kontakt mit aggressiven Säuren und aggressiven säurehaltigen Reinigern, insbesondere für Anwendungen im Sanitär- und Weissgerätebereich.

WO 01/18114 A1

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. März 2001 (15.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/18114 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 59/02,
59/00, C08K 3/22

ZIEGLER, Ursula [DE/DE]; Henry-Moisand-Strasse
40, 55130 Mainz (DE); WITAN, Kurt [DE/DE]; Zeil
17 a, 65719 Hofheim (DE); KURZ, Klaus [DE/DE];
Rudolf-Breidscheid-Strasse 2a, 65451 Kelsterbach (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08539

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. September 2000 (01.09.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, JP, PL, RU, SI,
SK, TR, UA, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 43 178.7 9. September 1999 (09.09.1999) DE

Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.
— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): TICONA GMBH [DE/DE]; An der B 43, 65451 Kel-
sterbach (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WOERNER, Carsten
[DE/DE]; Quellenstrasse 5, 64747 Breuberg (DE).

(54) Title: POLYOXYMETHYLENE WITH IMPROVED ACID STABILITY AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: POLYOXYMETHYLEN MIT VERBESSERTER STABILITÄT GEGEN SÄUREN UND SEINE VERWEN-
DUNG

(57) Abstract: The invention relates to polyoxymethylene with an improved acid stability. The inventive polyoxymethylene contains A) 84 to 99.79 % by weight of at least one polyoxymethylene homo- or copolymer, B) 0.1 to 5 % by weight of at least one polyalkylene glycol, C) 0.1 to 10 % by weight zinc oxide and D) 0.01 to 1 % by weight of one or more nitrogen-containing costabilizers, with the sum of the weight percentages of components A to D adding up to 100 %. The inventive polyoxymethylene is especially useful for the production of molded articles that are exposed to aggressive acids and aggressive acidic cleaning agents, especially for use in sanitary installations and domestic appliances.

(57) Zusammenfassung: Polyoxymethylen mit verbesserter Stabilität gegen Säuren, enthaltend A 84 bis 99,79 Gew.-% mindestens eines Polyoxymethylenhomo- oder copolymerisats, B 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens eines Polyalkylenglykols, C 0,1 bis 10 Gew.-% Zinkoxyd und D 0,01 bis 1 Gew.-% eines oder mehrerer stickstoffhaltiger Costabilisatoren, wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A bis D 100 % ergibt. Dieses Polyoxymethylen ist besonders vorteilhaft verwendbar zur Herstellung von Formteilen für den Einsatz im Kontakt mit aggressiven Säuren und aggressiven säurehaltigen Reinigern, insbesondere für Anwendungen im Sanitär- und Weissgerätebereich.

WO 01/18114 A1

B s chr ibung

Polyoxymethylen mit verbesserter Stabilität gegen Säuren und seine

5 Verwendung

Die Erfindung betrifft Polyoxymethylenformmassen und -formteile mit verbesserter Stabilität gegen Säuren, besonders gegen aggressive säurehaltige Reiniger, sowie deren Verwendung, besonders im Sanitär- und Weißgerätebereich.

- 10 Insbesondere wurde gefunden, daß die Säurestabilität von Polyoxymethylen ohne Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften erhöht werden kann, wenn zusätzlich zu Polyalkylenglykol und stickstoffhaltigen Costabilisatoren Zinkoxyd in der Polyoxymethylenformmasse enthalten ist. Die Erfindung betrifft auch die Herstellung von Formteilen, die in Kontakt mit aggressiven säurehaltigen
- 15 Reinigern eingesetzt werden, beispielsweise im Sanitärbereich und Weißgerätebereich.

- Polyoxymethylene (POM, Polyacetale) werden aufgrund ihrer hervorragenden mechanischen Eigenschaften und ihrer guten chemischen Beständigkeit seit
- 20 Jahren auch für viele Anwendungen im Sanitärbereich und Weißgerätebereich eingesetzt. Insbesondere die sehr gute Hydrolysebeständigkeit, die hohe Dimensionsstabilität, das ausgewogene Verhältnis von Steifigkeit zu Zähigkeit und die hervorragende Spannungsrißbeständigkeit prädestinieren diesen Werkstoff für diese Anwendungsfelder.

- 25 Seit einiger Zeit ist jedoch bei Haushalts- und Gebäudereinigern zwecks Erreichung einer schnelleren Wirksamkeit der Trend zu aggressiveren säurehaltigen Rezepturen zu beobachten. Insbesondere wenn diese Reiniger nicht durch Abspülen ausreichend entfernt werden, können durch Trocknung und
- 30 Aufkonzentration hohe Säurekonzentrationen an der Oberfläche von Form-, Funktions- oder sonstigen Bauteilen (im folgenden zusammenfassend als Formteile oder Artikel bezeichnet) auftreten, die zu einer acidolytischen, korrosiven Zerstörung führen können.

Möglichkeiten zur Verbesserung der Säurebeständigkeit von Polyoxymethylenen wurden schon verschiedentlich beschrieben. Üblich ist beispielsweise der Einbau von säurestabilen Endgruppen und von Comonomeren zur Stabilisierung der Polyacetalketten in der POM-Polymermatrix, (Becker/Braun, Kunststoffhandbuch Band 3/1, Hanser Verlag 1992, Seite 300 ff). Eine derartige Stabilisierung reicht für die beschriebenen Anforderungen an die Säurestabilität jedoch längst nicht aus, da die säurekatalysierte hydrolytische Zersetzung von POM an beliebiger Stelle des Polymers erfolgen kann und somit stabilisierte Endgruppen oder Comonomereinheiten keinen umfassenden Schutz bieten.

Der Zusatz von geringen Konzentrationen an Protonenakzeptoren wie Erdalkalisalzen von Carbonsäuren, Erdalkalioxyden oder -hydroxyden, Aminen oder anderen stickstoffhaltigen Verbindungen ist ebenfalls bekannt (Becker/Braun, Kunststoffhandbuch Band 3/1, Hanser Verlag 1992, Seite 300 ff und Gächter/Müller, Kunststoffadditive, 3. Ausgabe, Hanser Verlag 1990, Seite 94 ff). Auch dies reicht für die beschriebene gestiegene Anforderung an die Säurestabilität von Polyoxymethylen nicht aus. Ein Zusatz von höheren Konzentrationen führt aufgrund der Basizität dieser Komponenten nur zu einer starken Verfärbung der POM-Matrix, nicht jedoch zu der angestrebten Säurestabilität.

In der EP-A 595 139 und der EP-A 595 137 sind säurestabilisierende Mischungen aus Melamincyanurat, Alkalisalzen mehrwertiger Säuren, Polyalkylenglykol und thermoplastischem Polyurethan (TPU) beschrieben. Nachteilig wirken sich diese stabilisierende Zusätze durch Verfärbungen, die z.B. durch Alkalisalze entstehen, sowie durch die Abnahme der Steifigkeit bei Zusatz von TPU im dort angegebenen Härtebereich auf das Polyoxymethylen aus.

In der DE-A 44 42 723 wird die Säurestabilisierung von Polyoxymethylenen durch Zusatz von Carbodiimiden beschrieben. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die so erhaltene Verbesserung der Säurestabilität für den dauerhaften Einsatz im Kontakt mit hoch aggressiven säurehaltigen Reinigern nicht ausreicht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, eine Formmasse aus Polyoxymethylen zu finden, die es ermöglicht, daraus Artikel herzustellen, die den erhöhten Anforderungen an die Widerstandsfähigkeit gegenüber Säuren, insbesondere gegenüber aggressiven säurehaltigen Reinigern genügen und gleichzeitig die hervorragenden mechanischen Eigenschaften des Polyoxymethylens behalten.

Die vorliegende Erfindung zeigt einen neuen Weg auf, durch den eine starke Verbesserung der Säurestabilität erreicht wird und gleichzeitig die mechanischen Eigenschaften des Polyacetals erhalten bleiben. Als Additive werden dabei Polyalkylenglykol, stickstoffhaltige Costabilisatoren und Zinkoxyd eingesetzt.

Die Erfindung betrifft somit ein Polyoxymethylen mit verbesserter Stabilität gegen Säuren, enthaltend

(A) 84 bis 99,79 Gew.-% mindestens eines Polyoxymethylenhomo- oder copolymerisats

(B) 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens eines Polyalkylenglykols

(C) 0,1 bis 10 Gew.-% eines Zinkoxyds

(D) 0,01 bis 1 Gew.-% eines oder mehrerer stickstoffhaltiger Costabilisatoren, wobei die Summe der Gewichtsprocente der Komponenten (A) bis (D) jeweils 100% ergibt.

Die Erfindung betrifft entsprechend auch die Verwendung von

(B) 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens eines Polyalkylenglykols,

(C) 0,1 bis 10 Gew.-% Zinkoxyd und

(D) 0,01 bis 1 Gew.-% eines oder mehrerer stickstoffhaltiger Costabilisatoren auf 84 bis 99,79 Gew.-% mindestens eines Polyoxymethylenhomo- oder copolymerisats (A), wobei die Summe der Gewichtsprocente der Komponenten (A) bis (D) 100% ergibt, zur Verbesserung der Säurestabilität des Polyoxymethylenhomo- oder copolymerisats oder daraus hergestellter Formteile.

Die Erfindung betrifft zudem die Verwendung des erfindungsgemäßen Polyoxymethylens zur Herstellung von Formteilen für Anwendungen mit direktem

Kontakt zu aggressiven Säuren, insbesondere zu aggressiven säurehaltigen Reinigern.

Überraschend wurde festgestellt, daß durch die Zugabe von Polyalkylenglykol, stickstoffhaltigen Costabilisatoren und Zinkoxyd in den genannten Anteilen der Gewichtsabbau von Polyoxymethylenformteilen in Säure/Tensid-Mischungen stark reduziert wird wobei gleichzeitig der Erhalt der mechanischen Eigenschaften stark verbessert werden kann. Liegt dagegen die Dosierung der Komponenten B-D unterhalb der genannten Bereiche, bleibt die erzielte Stabilität unzureichend, während bei einer Überdosierung die mechanischen Eigenschaften der erhaltenen Formteile in Mitleidenschaft gezogen werden.

Gemäß der Erfindung werden als Basispolymere (Komponente A) die bekannten Polyoxymethylene eingesetzt, wie sie beispielsweise in der DE-A 2 947 490 beschrieben sind. Es handelt sich hierbei im wesentlichen um unverzweigte lineare Polymere, die in der Regel mindestens 80 Mol-%, vorzugsweise mindestens 90 Mol-% Oxymethyleneinheiten ($-\text{CH}_2\text{O}-$) enthalten. Der Begriff Polyoxymethylene umfaßt dabei sowohl Homopolymere des Formaldehyds oder seiner cyclischen Oligomeren wie Trioxan oder Tetroxan als auch entsprechende Copolymere.

Homopolymere des Formaldehyds oder Trioxans sind solche Polymere, deren Hydroxylendgruppen in bekannter Weise chemisch gegen Abbau stabilisiert sind, z.B. durch Veresterung oder Veretherung. Copolymere sind Polymere aus Formaldehyd oder seinen cyclischen Oligomeren, insbesondere Trioxan, und cyclischen Ethern, cyclischen Acetalen und/oder linearen Polyacetalen.

Als Comonomere kommen vor allem cyclische Ether mit 3, 4 oder 5, vorzugsweise 3 Ringgliedern, von Trioxan verschiedene cyclische Acetale mit 5 bis 11, vorzugsweise 5, 6, 7 oder 8 Ringgliedern und lineare Polyacetale in Frage. Der Anteil der Cokomponenten am Polymeren beträgt im allgemeinen 0,1 bis 20 Mol-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Mol-%. Am besten eignen sich Copolymere aus 95 bis 99,5 Mol-% Trioxan und 0,5 bis 5 Mol-% einer der vorgenannten Cokomponenten.

Der Anteil des Polyoxymethylens an der erfindungsgemäßen Mischung beträgt vorzugsweise 94 bis 99 Gew.-%.

Das Polyalkylenglykol (Komponente B) hat vorzugsweise eine mittlere molare Masse von 1000 bis 45000, insbesondere von 5000 bis 40000. Sein Anteil an der Mischung beträgt vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%. Bevorzugte Polyalkylenglykole sind Polyethylenglykol und Polypropylenglykol, besonders bevorzugt ist Polyethylenglykol.

Der Anteil des Zinkoxyds (Komponente C) an der Mischung beträgt vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%.

Die stickstoffhaltigen Costabilisatoren (Komponente D) werden aus der Gruppe der für Polyacetale üblichen Amino-, Amid-, Hydrazin- und Harnstoff-Costabilisatoren ausgewählt. Diese können einzeln oder auch in untereinander kombinierter Form verwendet werden. Auch gehinderte Amine können zum Einsatz kommen. Besonders bevorzugt wird jedoch Melamin. Der Anteil der stickstoffhaltigen Costabilisatoren beträgt vorzugsweise 0,03 bis 0,3 Gew.-%.

Die erfindungsgemäße Mischung kann in den erforderlichen Mengen weitere Zusatzstoffe, wie Antioxidantien, insbesondere gehinderte phenolische Verbindungen, übliche basische Costabilisatoren wie Erdalkalisalze von Carbonsäuren, Erdalkalioxyde oder -Hydroxyde, Nukleierungsmittel, Antistatika, Lichtschutzmittel, Gleit- und Schmiermittel, Weichmacher, Pigmente, Farbstoffe, optische Aufheller, Verarbeitungshilfsmittel und dergleichen enthalten. Der Zusatz von Alkalisalzen von Carbonsäuren ist aus den vorgenannten Gründen nicht zu empfehlen.

Die Zusatzstoffe werden für gewöhnlich in einer Menge von insgesamt 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,5 bis 3 Gew.-% bezogen auf die gesamte Formmasse eingesetzt. Je nach Zusammensetzung können aber auch hiervon abweichende Mengen erforderlich sein.

Die erfindungsgemäße Mischung kann auch allgemein übliche polymere Zusätze enthalten. Zur Verbesserung der Schlagzähigkeit oder der Gleit-/Reibeigenschaften können beispielsweise Thermoplastische Polyurethan-Elastomere, gepfropfte Polybutadien- oder Acrylat- Core-Shell-Modifikatoren, Polytetrafluorethylen, Polyethylen, ultrahochmolekulares Polyethylen oder gepfropftes Polyethylen 5 enthalten sein. Die Gesamtmenge an diesen polymeren Zusätzen beträgt gewöhnlich bis zu 40 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung.

10 Weiterhin kann die erfindungsgemäße Mischung auch Füll- und Verstärkungsstoffe enthalten. Hierbei kann es sich u.a. um faserförmige Verstärkungsmaterialien wie Glasfasern, Kohlenstofffasern etc. sowie nicht faserige Füllstoffe wie Glaspulver, Graphit, Ruß, Metallpulver, Metalloxide, Silikate, Carbonate und Molybdän (IV)-Sulfid handeln. Diese Füllstoffe können mit einem Haftvermittler bzw. Haftvermittlersystem 15 ausgerüstet sein. Die Gesamtmenge an Füll- und/oder Verstärkungsstoffen beträgt gewöhnlich bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen kann nach den allgemein 20 üblichen und bekannten Verfahren erfolgen, beispielsweise durch intensives Mischen der Bestandteile bei erhöhter Temperatur, d.h. im allgemeinen bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes der Komponente A, also bei etwa 160 bis 250 °C, vorzugsweise zwischen 180 und 220 °C in gut mischenden Aggregaten wie Knetern oder Extrudern, vorteilhaft in Zweischnellenextrudern. Üblicherweise werden die 25 pulverförmigen Komponenten zunächst bei Raumtemperatur mechanisch gemischt und anschließend zur vollständigen Homogenisierung aufgeschmolzen.

Bei der Verwendung von Zusatz-, Füll- und Verstärkungsstoffen kann es aber auch vorteilhaft sein, Masterbatches oder Konzentrate davon einzusetzen. Faserförmige 30 Materialien können beispielsweise auch als Endlosmaterial dem Mischaggregat, insbesondere dem Extruder, zugeführt werden.

Das erfindungsgemäße Polyoxymethylen zeichnet sich durch ein ausgewogenes Eigenschaftsspektrum aus. Daraus hergestellte Formteile sind besonders für

den Einsatz im Kontakt mit aggressiven Säuren und aggressiven säurehaltigen Reinigern geeignet. Im Vergleich zu POM-Formmassen, die keine oder nur eine der Komponenten (B) bis (D) beinhalten, sind die erfindungsgemäßen Formmassen sowohl durch einen geringen chemischen Abbau als auch durch einen geringen Verlust mechanischer Eigenschaften insbesondere nach Kontakt mit aggressiven säurehaltigen Reinigern gekennzeichnet.

Zu den möglichen Anwendungsgebieten zählen insbesondere Armaturen, Perlatoren, Entlüftungsventile und Funktionsteile in Spülmaschinen, die überwiegend aus technischen Kunststoffen hergestellt sind. Die Bauteilkomponenten aus Kunststoff kommen dabei direkt oder indirekt über die sogenannte Kapillarwirkung mit den aggressiven Medien in Berührung und können je nach Umgebungsbedingungen relativ schnell geschädigt werden, so daß ihre Funktion nachhaltig gestört wird.

Bei den Armaturen handelt es sich beispielsweise um Mischkartuschen in Einhandhebelmischern (Wasserhahn), wie sie heute meistens in Bädern oder Toiletten eingesetzt werden. Diese zylindrischen Bauteile ermöglichen eine exakte Temperatureinstellung des Wassers, indem der Kalt- bzw. Warmwasserzulauf reguliert wird.

Perlatoren sind sehr filigrane Strahlformer, die bei modernen Wasserhähnen und Brauseköpfen dafür sorgen, daß der austretende Wasserstrahl genügend durchlüftet wird und dadurch seinen mousseusen Charakter bekommt und nicht spritzt. Der Perlator ist in der Regel das letzte Bauteil in der Trinkwasserkette.

Entlüftungsventile kommen in geschlossenen Wasserkreisläufen zum Einsatz, um bei Bedarf Luftvolumen aus dem Leitungssystem zu entfernen. Insbesondere bei Systemen mit chloriertem Wasser können hierbei nur dauerhaft beständige Kunststoffe eingesetzt werden.

Bei den Spülmaschinenfunktionsteilen kann es sich beispielsweise um Überwurfmutter zur Fixierung der rotierenden Sprüharme, um Siebsysteme wie Klarspülersieb, Ablaufsieb etc., oder um die Rollen von Spülkästen, die die Beweglichkeit dieser verschiebbaren Einsätze auch unter Last sicherstellen, handeln.

Beispiele

Für die erfindungsgemäßen Beispiele 5 und 8 sowie für die Vergleichsbeispiele 1 bis 4, 6 und 7 wurden folgende Komponenten eingesetzt:

5

Komponente A

Polyoxymethylencopolymerisat aus 96,6 Gew.-% Trioxan und 3,4 Gew.-% Dioxolan, stabilisiert mit 0,3 Gew.-% phenolischem Antioxidans und 0,2 Gew.-%

10

Tricalciumcitrat. Die Schmelzvolumenrate betrug 8,0 cm³/10 min. (190 °C, 2,16 kg Auflagegewicht nach ISO 1133).

Komponente B

Polyethylenglykol 12000 P der Firma Clariant GmbH; Polyethylenglykol mit mittlerer molarer Masse von 12000.

15

Komponente C: Zinkoxyd aktiv[®] der Bayer AG.

Komponente D1: Melamin, technisch reine Qualität.

20

Komponente D2: Melamincyanurat, technisch reine Qualität.

Komponente D3: Tinuvin 770[®] gehindertes Amin der Ciba Spezialitätenchemie.

25

Das POM-Copolymerisat (A) wurde mit den entsprechenden Gewichtsteilen der Komponenten (B)-(D) gemäß Tabellen 1 und 2 gemischt und in einem Doppelschneckenextruder ZE 25 x 33 D (Firma Berstorff, Hannover, Bundesrepublik Deutschland) bei einer Massetemperatur von 200 °C aufgeschmolzen und anschließend granuliert.

30

Das Granulat wurde 16 Stunden bei 80 °C getrocknet und anschließend zu ISO ¼-Zugstäben (in früherer ISO 527) als Probekörper für die Beständigkeitsversuche und mechanischen Prüfungen gespritzt. Die Verarbeitungsbedingungen wurden nach den Empfehlungen der ISO 9988-2, Stoff-Norm für POM, gewählt. Die Verwendung von ISO ¼-Zugstäben, die nur 1 mm Dicke aufweisen, im Vergleich zu Zugstab Typ 1A

(ISO 527-1,2) mit 4 mm Dicke, ist damit begründet, daß bei kleineren Abmessungen der Probekörper ein deutlich größerer Meßeffect für den Materialabbau und die mechanischen Eigenschaften gefunden wird.

5 Lagerungen und Messungen:

Vor der Lagerung wurden je fünf Prüfkörper zur Bestimmung des Ausgangsgewichtes gewogen. Fünf weitere Prüfkörper wurden als Nullprobe zur Bestimmung der mechanischen Ausgangseigenschaften im Zugversuch nach ISO 527 mit einer Zuggeschwindigkeit von 12,5 mm/min getestet.

10

Die gewogenen Probekörper wurden frei hängend vollständig in eine wässrige Lösung aus 10 Gew.-% Phosphorsäure und 1 Gew.-% Mersolat H 40®

(ionisches Tensid der Bayer AG) bei den Beispielen 1 bis 5, bzw. 10 Gew.-% Amidosulfonsäure und 1 Gew.-% Mersolat H 40® bei den Beispielen 6 bis 8

15

getaucht. Nach etwa 20 Sekunden wurden die Proben herausgezogen und ohne Abwischen der anhaftenden Säure/Tensid-Lösung frei hängend für 24 Stunden in einer klimatisierten Umgebung bei 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 30 % gelagert. Nach diesen 24 Stunden wurden dieselben Probekörper erneut für

20

beschrieben ohne Abwischen für 24 Stunden gelagert. Dieser Tauchzyklus wurde an insgesamt fünf hintereinander folgenden Tagen durchgeführt. Im Anschluß daran wurden die so behandelten Proben für weitere 9 Tage hängend in der klimatisierten Umgebung gelagert. Nach diesen insgesamt 14 Tagen Einwirken der aufkonzentrierten Säure/Tensid-Lösung wurden die 5 Probekörper vorsichtig

25

abgewischt und wiederum gewogen. Die relative Gewichts Differenz in Bezug zum Ausgangsgewicht wurde bestimmt. Anschließend wurde mit den gelagerten Proben ein Zugversuch nach ISO 527 mit einer Zuggeschwindigkeit von 12,5 mm/min durchgeführt.

30

Tabelle 1 enthält die Zusammensetzung der Materialien mit den entsprechenden Prüfergebnissen für Tauchversuche in einer Lösung aus 10 Gew.-% Phosphorsäure und 1 Gew.-% Mersolat H 40®.

Tabelle 1	Vergl ichs- beispiel 1	Vergleichs- b ispiel 2	Vergleichs- beispiel 3	Vergleichs- beispiel 4	Beispiel 5
Komponente A [Gew.-%]	100	99,8	97,8	97,0	96,9
Komponente B [Gew.-%]	-	-	2,0	2,0	2,0
Komponente C [Gew.-%]	-	-	-	-	1,0
Komponente D1 [Gew.-%]	-	0,2	0,2	-	0,1
Komponente D2 [Gew.-%]	-	-	-	1,0	-
Rel. Gewichts Differenz [%]	-41,3	-28,4	-15,9	-17,1	-13,1
Bruchdehnung vor Lagerung [%]	72,9	69,4	70,4	46,3	72,7
Bruchdehnung nach Tauchversuch [%]	4,3	7,0	32,2	23,2	48,3

Durch Zugabe der Komponenten B, C und D im angegebenen Konzentrationsbereich wird der Materialabbau wesentlich verringert. Die besten Ergebnisse unter möglichst geringem Verlust an Bruchdehnung und geringem Materialabbau werden mit einer

5 erfindungsgemäßen Kombination der Komponenten B, C und D1 erzielt.

Bei den gewählten Tauchversuchsbedingungen wird die Gewichtsänderung auf etwa 1/3 des ursprünglichen Wertes (bei 100 Gew.-% A) reduziert, der relative Verlust an

10 Bruchdehnung durch den Tauchversuch wird von über 90 % auf etwa 30 % reduziert. Die Ausgangsdehnung ist beim erfindungsgemäßen Beispiel 5 gegenüber dem unmodifizierten Material (Vergleichsbeispiel 1) nahezu unverändert.

Tabelle 2 enthält die Zusammensetzung der Materialien mit den entsprechenden Prüfergebnissen für Tauchversuche in einer Lösung aus 10 Gew.-% Amidosulfonsäure und 1 Gew.-% Mersolat H 40®.

Tabelle 2	Vergleichs- beispiel 6	Vergleichs- beispiel 7	Beispiel 8
Komponente A [Gew.-%]	100	98,7	96,9
Komponente B [Gew.-%]	-	1,0	2,0
Komponente C [Gew.-%]	-	-	1,0
Komponente D1 [Gew.-%]	-	0,1	0,1
Komponente D3 [Gew.-%]	-	0,2	-
Rel. Gewichtsänderung [%]	-33,7	-19,6	-14,4
Bruchdehnung vor Lagerung [%]	72,9	85,4	72,7
Bruchdehnung nach Tauchversuch [%]	0,1	4,6	20,7

Durch Zugabe der Komponenten B, C und D im angegebenen Konzentrationsbereich wird der Materialabbau wesentlich verringert. Die besten Ergebnisse unter möglichst geringem Verlust an Bruchdehnung und geringem Materialabbau werden mit einer erfindungsgemäßen Kombination der Komponenten B, C und D1 erzielt.

Bei den gewählten Tauchversuchsbedingungen wird die Gewichtsänderung auf weniger als die Hälfte des ursprünglichen Wertes (bei 100 Gew.-% A) reduziert, der nahezu vollständige Verlust an Bruchdehnung durch den Tauchversuch wird deutlich reduziert. Die Ausgangsdehnung ist beim erfindungsgemäßen Beispiel 8 gegenüber dem unmodifizierten Material (Vergleichsbeispiel 6) nahezu unverändert.

Patentansprüche

1. Polyoxymethylen mit verbesserter Stabilität gegen Säuren, enthaltend
 - A 84 bis 99,79 Gew.-% mindestens eines Polyoxymethylenhomo- oder
 - 5 copolymerisats,
 - B 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens eines Polyalkylenglykols,
 - C 0,1 bis 10 Gew.-% Zinkoxyd und
 - D 0,01 bis 1 Gew.-% eines oder mehrerer stickstoffhaltiger Costabilisatoren,wobei die Summe der Gewichtsprozentage der Komponenten A bis D 100% ergibt.
- 10 2. Polyoxymethylen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Polyalkylenglykol 0,5 bis 5 Gew.-% beträgt.
3. Polyoxymethylen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der
- 15 Anteil an Zinkoxyd 0,5 bis 5 Gew.-% beträgt.
4. Polyoxymethylen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als stickstoffhaltiger Costabilisator mindestens eine Amino-, Amid-, Hydrazin- oder Harnstoffverbindung oder ein gehindertes Amin, vorzugsweise Melamin
- 20 eingesetzt wird.
5. Polyoxymethylen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil stickstoffhaltiger Costabilisatoren 0,03 bis 0,3 Gew.-% beträgt.
- 25 6. Polyoxymethylen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß bei Probekörpern in Form von 1 mm dicken ISO ¼-Zugstäben, hergestellt aus einem Granulat erhalten durch Aufschmelzen und Granulieren einer Mischung aus den Komponenten A-D, die fünf Tage hintereinander jeweils 20 Sekunden lang vollständig in eine wässrige Lösung aus 10 Gew.-%
- 30 Phosphorsäure und 1 Gew.-% Mersolat H 40® getaucht, anschließend herausgezogen und ohne Abwischen der anhaftenden Säure/Tensid-Lösung frei hängend für 24 Stunden in einer klimatisierten Umgebung bei 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 30 % gelagert wurden und anschließend für weitere 9 Tage hängend in der klimatisierten Umgebung gelagert wurden, die

relative Gewichts­differenz im Ver­gleich zu Prüf­stäben, die auf die gleiche Weise hergestellt aber nicht der Säure/Tensid-Lösung ausgesetzt wurden, weniger als 15 % beträgt.

- 5 7. Polyoxymethylen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die relative Gewichts­änderung der Prüfkörper aus den Komponenten A-D ein Drittel oder weniger der relativen Gewichts­änderung ermittelt an Prüfkörpern aus 100 Gew.-% der Komponente A beträgt.
- 10 8. Verwendung eines Polyoxymethylens nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von Formteilen für den Einsatz im Kontakt mit aggressiven Säuren und aggressiven säurehaltigen Reinigern.
- 15 9. Verwendung von Formteilen aus einem Polyoxymethylen nach einem der Ansprüche 1 bis 7 für Anwendungen im Sanitär- und Weißgerätebereich.
10. Verwendung von
- B 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens eines Polyalkylenglykols,
- C 0,1 bis 10 Gew.-% Zinkoxyd und
- 20 D 0,01 bis 1 Gew.-% eines oder mehrerer stickstoffhaltiger Costabilisatoren auf 84 bis 99,79 Gew.-% mindestens eines Polyoxymethylenhomo- oder copolymerisats (A), wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A bis D 100% ergibt, zur Verbesserung der Säurestabilität des Polyoxymethylenhomo- oder copolymerisats oder daraus hergestellter Formteile.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L59/02 C08L59/00 C08K3/22		International Application No PCT/EP 00/08539
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08L C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	EP 1 057 868 A (TICONA GMBH) 6 December 2000 (2000-12-06) page 3, line 12 - line 17 claim 1 ---	1-10
A	WO 93 13166 A (HOECHST CELANESE CORP) 8 July 1993 (1993-07-08) example 1 ---	1-10
A	US 5 393 813 A (SCHAUHOFF STEPHANIE ET AL) 28 February 1995 (1995-02-28) cited in the application column 3, line 32 - line 61 --- <div style="text-align: center;">-/--</div>	1-10
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">20 December 2000</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-weight: bold;">02/01/2001</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Paalman, R</div>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/EP 00/08539

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 11, 26 December 1995 (1995-12-26) & JP 07 228751 A (POLYPLASTICS CO), 29 August 1995 (1995-08-29) abstract *** comparative example 5 **** -----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08539

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1057868	A	06-12-2000	DE 19925491 A	14-12-2000
WO 9313166	A	08-07-1993	BR 9206977 A	05-12-1995
			DE 69225907 D	16-07-1998
			DE 69225907 T	15-10-1998
			EP 0618940 A	12-10-1994
			ES 2118931 T	01-10-1998
			JP 7503262 T	06-04-1995
			MX 9207506 A	01-07-1993
US 5393813	A	28-02-1995	DE 4236465 A	28-04-1994
			AT 154625 T	15-07-1997
			DE 59306783 D	24-07-1997
			DK 595137 T	01-12-1997
			EP 0595137 A	04-05-1994
			ES 2105040 T	16-10-1997
			GR 3024599 T	31-12-1997
			IL 107304 A	30-09-1997
			JP 6192540 A	12-07-1994
			PL 300835 A	16-05-1994
JP 07228751	A	29-08-1995	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08539

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L59/02 C08L59/00 C08K3/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	EP 1 057 868 A (TICONA GMBH) 6. Dezember 2000 (2000-12-06) Seite 3, Zeile 12 - Zeile 17 Anspruch 1 ---	1-10
A	WO 93 13166 A (HOECHST CELANESE CORP) 8. Juli 1993 (1993-07-08) Beispiel 1 ---	1-10
A	US 5 393 813 A (SCHAUHOFF STEPHANIE ET AL) 28. Februar 1995 (1995-02-28) in der Anmeldung erwähnt Spalte 3, Zeile 32 - Zeile 61 ---	1-10
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Dezember 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/01/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Paalman, R

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 11, 26. Dezember 1995 (1995-12-26) & JP 07 228751 A (POLYPLASTICS CO), 29. August 1995 (1995-08-29) Zusammenfassung *** comparative example 5 **** -----</p>	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 00/08539

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1057868 A	06-12-2000	DE 19925491 A	14-12-2000
WO 9313166 A	08-07-1993	BR 9206977 A	05-12-1995
		DE 69225907 D	16-07-1998
		DE 69225907 T	15-10-1998
		EP 0618940 A	12-10-1994
		ES 2118931 T	01-10-1998
		JP 7503262 T	06-04-1995
		MX 9207506 A	01-07-1993
US 5393813 A	28-02-1995	DE 4236465 A	28-04-1994
		AT 154625 T	15-07-1997
		DE 59306783 D	24-07-1997
		DK 595137 T	01-12-1997
		EP 0595137 A	04-05-1994
		ES 2105040 T	16-10-1997
		GR 3024599 T	31-12-1997
		IL 107304 A	30-09-1997
		JP 6192540 A	12-07-1994
		PL 300835 A	16-05-1994
JP 07228751 A	29-08-1995	KEINE	

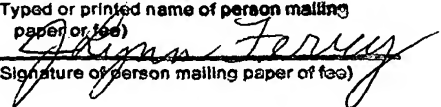
"Express Mail" mailing label
number EL 928737435

Date of Deposit
-MARCH 07, 2002-

I hereby certify that this paper or fee is
being deposited with the United States Postal
Service at the Post Office to
Assurance under 37CFR 1.10 on the
date this paper or fee is addressed to Box
PCT,
Washington, DC 20531

-J. Lynn Ferry-

(Typed or printed name of person mailing
paper or fee)


(Signature of person mailing paper or fee)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. März 2001 (15.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/18114 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 59/02,
59/00, C08K 3/22

ZIEGLER, Ursula [DE/DE]; Henry-Moisand-Strasse
40, 55130 Mainz (DE). WITAN, Kurt [DE/DE]; Zeil
17 a, 65719 Hofheim (DE). KURZ, Klaus [DE/DE];
Rudolf-Breidscheid-Strasse 2a, 65451 Kelsterbach (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08539

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. September 2000 (01.09.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, JP, PL, RU, SI,
SK, TR, UA, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 43 178.7 9. September 1999 (09.09.1999) DE

Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.
— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): TICONA GMBH [DE/DE]; An der B 43, 65451 Kel-
sterbach (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WOERNER, Carsten
[DE/DE]; Quellenstrasse 5, 64747 Breuberg (DE).

(54) Title: POLYOXYMETHYLENE WITH IMPROVED ACID STABILITY AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: POLYOXYMETHYLEN MIT VERBESSERTER STABILITÄT GEGEN SÄUREN UND SEINE VERWEN-
DUNG

(57) Abstract: The invention relates to polyoxymethylene with an improved acid stability. The inventive polyoxymethylene contains A) 84 to 99.79 % by weight of at least one polyoxymethylene homo- or copolymer, B) 0.1 to 5 % by weight of at least one polyalkylene glycol, C) 0.1 to 10 % by weight zinc oxide and D) 0.01 to 1 % by weight of one or more nitrogen-containing costabilizers; with the sum of the weight percentages of components A to D adding up to 100 %. The inventive polyoxymethylene is especially useful for the production of molded articles that are exposed to aggressive acids and aggressive acidic cleaning agents, especially for use in sanitary installations and domestic appliances.

(57) Zusammenfassung: Polyoxymethylen mit verbesserter Stabilität gegen Säuren, enthaltend A 84 bis 99,79 Gew.-% mindestens eines Polyoxymethylenhomo- oder copolymerisats, B 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens eines Polyalkylenglykols, C 0,1 bis 10 Gew.-% Zinkoxyd und D 0,01 bis 1 Gew.-% eines oder mehrerer stickstoffhaltiger Costabilisatoren, wobei die Summe der Gewichtsprozent der Komponenten A bis D 100 % ergibt. Dieses Polyoxymethylen ist besonders vorteilhaft verwendbar zur Herstellung von Formteilen für den Einsatz im Kontakt mit aggressiven Säuren und aggressiven säurehaltigen Reinigern, insbesondere für Anwendungen im Sanitär- und Weissgerätebereich.

WO 01/18114 A1

B s chr ibung

Polyoxymethylen mit verbesserter Stabilität gegen Säuren und seine Verwendung

Die Erfindung betrifft Polyoxymethylenformmassen und -formteile mit verbesserter Stabilität gegen Säuren, besonders gegen aggressive säurehaltige Reiniger, sowie deren Verwendung, besonders im Sanitär- und Weißgerätebereich.

Insbesondere wurde gefunden, daß die Säurestabilität von Polyoxymethylen ohne Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften erhöht werden kann, wenn zusätzlich zu Polyalkylenglykol und stickstoffhaltigen Costabilisatoren Zinkoxyd in der Polyoxymethylenformmasse enthalten ist. Die Erfindung betrifft auch die Herstellung von Formteilen, die in Kontakt mit aggressiven säurehaltigen Reinigern eingesetzt werden, beispielsweise im Sanitärbereich und Weißgerätebereich.

Polyoxymethylene (POM, Polyacetale) werden aufgrund ihrer hervorragenden mechanischen Eigenschaften und ihrer guten chemischen Beständigkeit seit Jahren auch für viele Anwendungen im Sanitärbereich und Weißgerätebereich eingesetzt. Insbesondere die sehr gute Hydrolysebeständigkeit, die hohe Dimensionsstabilität, das ausgewogene Verhältnis von Steifigkeit zu Zähigkeit und die hervorragende Spannungsrißbeständigkeit prädestinieren diesen Werkstoff für diese Anwendungsfelder.

Seit einiger Zeit ist jedoch bei Haushalts- und Gebäudereinigern zwecks Erreichung einer schnelleren Wirksamkeit der Trend zu aggressiveren säurehaltigen Rezepturen zu beobachten. Insbesondere wenn diese Reiniger nicht durch Abspülen ausreichend entfernt werden, können durch Trocknung und Aufkonzentration hohe Säurekonzentrationen an der Oberfläche von Form-, Funktions- oder sonstigen Bauteilen (im folgenden zusammenfassend als Formteile oder Artikel bezeichnet) auftreten, die zu einer acidolytischen, korrosiven Zerstörung führen können.

Möglichkeiten zur Verbesserung der Säurebeständigkeit von Polyoxymethylenen wurden schon verschiedentlich beschrieben. Üblich ist beispielsweise der Einbau von säurestabilen Endgruppen und von Comonomeren zur Stabilisierung der Polyacetalketten in der POM- Polymermatrix, (Becker/Braun, Kunststoffhandbuch Band 3/1, Hanser Verlag 1992, Seite 300 ff). Eine derartige Stabilisierung reicht für die beschriebenen Anforderungen an die Säurestabilität jedoch längst nicht aus, da die säurekatalysierte hydrolytische Zersetzung von POM an beliebiger Stelle des Polymers erfolgen kann und somit stabilisierte Endgruppen oder Comonomereinheiten keinen umfassenden Schutz bieten.

Der Zusatz von geringen Konzentrationen an Protonenakzeptoren wie Erdalkalisalzen von Carbonsäuren, Erdalkalioxyden oder -hydroxyden, Aminen oder anderen stickstoffhaltigen Verbindungen ist ebenfalls bekannt (Becker/Braun, Kunststoffhandbuch Band 3/1, Hanser Verlag 1992, Seite 300 ff und Gächter/Müller, Kunststoffadditive, 3. Ausgabe, Hanser Verlag 1990, Seite 94 ff). Auch dies reicht für die beschriebene gestiegene Anforderung an die Säurestabilität von Polyoxymethylen nicht aus. Ein Zusatz von höheren Konzentrationen führt aufgrund der Basizität dieser Komponenten nur zu einer starken Verfärbung der POM-Matrix, nicht jedoch zu der angestrebten Säurestabilität.

In der EP-A 595 139 und der EP-A 595 137 sind säurestabilisierende Mischungen aus Melamincyanurat, Alkalisalzen mehrwertiger Säuren, Polyalkylenglykol und thermoplastischem Polyurethan (TPU) beschrieben. Nachteilig wirken sich diese stabilisierende Zusätze durch Verfärbungen, die z.B. durch Alkalisalze entstehen, sowie durch die Abnahme der Steifigkeit bei Zusatz von TPU im dort angegebenen Härtebereich auf das Polyoxymethylen aus.

In der DE-A 44 42 723 wird die Säurestabilisierung von Polyoxymethylenen durch Zusatz von Carbodiimiden beschrieben. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die so erhaltene Verbesserung der Säurestabilität für den dauerhaften Einsatz im Kontakt mit hoch aggressiven säurehaltigen Reinigern nicht ausreicht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, eine Formmasse aus Polyoxymethylen zu finden, die es ermöglicht, daraus Artikel herzustellen, die den erhöhten Anforderungen an die Widerstandsfähigkeit gegenüber Säuren, insbesondere gegenüber aggressiven säurehaltigen Reinigern genügen und gleichzeitig die hervorragenden mechanischen Eigenschaften des Polyoxymethylens behalten.

Die vorliegende Erfindung zeigt einen neuen Weg auf, durch den eine starke Verbesserung der Säurestabilität erreicht wird und gleichzeitig die mechanischen Eigenschaften des Polyacetals erhalten bleiben. Als Additive werden dabei Polyalkylenglykol, stickstoffhaltige Costabilisatoren und Zinkoxyd eingesetzt.

Die Erfindung betrifft somit ein Polyoxymethylen mit verbesserter Stabilität gegen Säuren, enthaltend

(A) 84 bis 99,79 Gew.-% mindestens eines Polyoxymethylenhomo- oder copolymerisats

(B) 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens eines Polyalkylenglykols

(C) 0,1 bis 10 Gew.-% eines Zinkoxyds

(D) 0,01 bis 1 Gew.-% eines oder mehrerer stickstoffhaltiger Costabilisatoren,

wobei die Summe der Gewichtsprozent der Komponenten (A) bis (D) jeweils 100% ergibt.

Die Erfindung betrifft entsprechend auch die Verwendung von

(B) 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens eines Polyalkylenglykols,

(C) 0,1 bis 10 Gew.-% Zinkoxyd und

(D) 0,01 bis 1 Gew.-% eines oder mehrerer stickstoffhaltiger Costabilisatoren

auf 84 bis 99,79 Gew.-% mindestens eines Polyoxymethylenhomo- oder

copolymerisats (A), wobei die Summe der Gewichtsprozent der Komponenten (A)

bis (D) 100% ergibt, zur Verbesserung der Säurestabilität des

Polyoxymethylenhomo- oder copolymerisats oder daraus hergestellter Formteile.

Die Erfindung betrifft zudem die Verwendung des erfindungsgemäßen

Polyoxymethylens zur Herstellung von Formteilen für Anwendungen mit direktem

Kontakt zu aggressiven Säuren, insbesondere zu aggressiven säurehaltigen Reinigern.

Überraschend wurde festgestellt, daß durch die Zugabe von Polyalkylenglykol, stickstoffhaltigen Costabilisatoren und Zinkoxyd in den genannten Anteilen der Gewichtsabbau von Polyoxymethylenformteilen in Säure/Tensid-Mischungen stark reduziert wird wobei gleichzeitig der Erhalt der mechanischen Eigenschaften stark verbessert werden kann. Liegt dagegen die Dosierung der Komponenten B-D unterhalb der genannten Bereiche, bleibt die erzielte Stabilität unzureichend, während bei einer Überdosierung die mechanischen Eigenschaften der erhaltenen Formteile in Mitleidenschaft gezogen werden.

Gemäß der Erfindung werden als Basispolymere (Komponente A) die bekannten Polyoxymethylene eingesetzt, wie sie beispielsweise in der DE-A 2 947 490 beschrieben sind. Es handelt sich hierbei im wesentlichen um unverzweigte lineare Polymere, die in der Regel mindestens 80 Mol-%, vorzugsweise mindestens 90 Mol-% Oxymethyleneinheiten ($-\text{CH}_2\text{O}-$) enthalten. Der Begriff Polyoxymethylene umfaßt dabei sowohl Homopolymere des Formaldehyds oder seiner cyclischen Oligomeren wie Trioxan oder Tetroxan als auch entsprechende Copolymere.

Homopolymere des Formaldehyds oder Trioxans sind solche Polymere, deren Hydroxylendgruppen in bekannter Weise chemisch gegen Abbau stabilisiert sind, z.B. durch Veresterung oder Veretherung. Copolymere sind Polymere aus Formaldehyd oder seinen cyclischen Oligomeren, insbesondere Trioxan, und cyclischen Ethern, cyclischen Acetalen und/oder linearen Polyacetalen.

Als Comonomere kommen vor allem cyclische Ether mit 3, 4 oder 5, vorzugsweise 3 Ringgliedern, von Trioxan verschiedene cyclische Acetale mit 5 bis 11, vorzugsweise 5, 6, 7 oder 8 Ringgliedern und lineare Polyacetale in Frage. Der Anteil der Cokomponenten am Polymeren beträgt im allgemeinen 0,1 bis 20 Mol-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Mol-%. Am besten eignen sich Copolymere aus 95 bis 99,5 Mol-% Trioxan und 0,5 bis 5 Mol-% einer der vorgenannten Cokomponenten.

Der Anteil des Polyoxymethylens an der erfindungsgemäßen Mischung beträgt vorzugsweise 94 bis 99 Gew.-%.

Das Polyalkylenglykol (Komponente B) hat vorzugsweise eine mittlere molare Masse von 1000 bis 45000, insbesondere von 5000 bis 40000. Sein Anteil an der Mischung beträgt vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%. Bevorzugte Polyalkylenglykole sind Polyethylenglykol und Polypropylenglykol, besonders bevorzugt ist Polyethylenglykol.

Der Anteil des Zinkoxyds (Komponente C) an der Mischung beträgt vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%.

Die stickstoffhaltigen Costabilisatoren (Komponente D) werden aus der Gruppe der für Polyacetale üblichen Amino-, Amid-, Hydrazin- und Harnstoff-Costabilisatoren ausgewählt. Diese können einzeln oder auch in untereinander kombinierter Form verwendet werden. Auch gehinderte Amine können zum Einsatz kommen. Besonders bevorzugt wird jedoch Melamin. Der Anteil der stickstoffhaltigen Costabilisatoren beträgt vorzugsweise 0,03 bis 0,3 Gew.-%.

Die erfindungsgemäße Mischung kann in den erforderlichen Mengen weitere Zusatzstoffe, wie Antioxidantien, insbesondere gehinderte phenolische Verbindungen, übliche basische Costabilisatoren wie Erdalkalisalze von Carbonsäuren, Erdalkalioxyde oder -Hydroxyde, Nukleierungsmittel, Antistatika, Lichtschutzmittel, Gleit- und Schmiermittel, Weichmacher, Pigmente, Farbstoffe, optische Aufheller, Verarbeitungshilfsmittel und dergleichen enthalten. Der Zusatz von Alkalisalzen von Carbonsäuren ist aus den vorgenannten Gründen nicht zu empfehlen.

Die Zusatzstoffe werden für gewöhnlich in einer Menge von insgesamt 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,5 bis 3 Gew.-% bezogen auf die gesamte Formmasse eingesetzt. Je nach Zusammensetzung können aber auch hiervon abweichende Mengen erforderlich sein.

Die erfindungsgemäße Mischung kann auch allgemein übliche polymere Zusätze enthalten. Zur Verbesserung der Schlagzähigkeit oder der Gleit-/Reibeigenschaften können beispielsweise Thermoplastische Polyurethan-Elastomere, gefropfte Polybutadien- oder Acrylat- Core-Shell-Modifikatoren, Polytetrafluorethylen, Polyethylen, ultrahochmolekulares Polyethylen oder gefropft Polyethylen 5 enthalten sein. Die Gesamtmenge an diesen polymeren Zusätzen beträgt gewöhnlich bis zu 40 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung.

10 Weiterhin kann die erfindungsgemäße Mischung auch Füll- und Verstärkungsstoffe enthalten. Hierbei kann es sich u.a. um faserförmige Verstärkungsmaterialien wie Glasfasern, Kohlenstofffasern etc. sowie nicht faserige Füllstoffe wie Glaspulver, Graphit, Ruß, Metallpulver, Metalloxide, Silikate, Carbonate und Molybdän (IV)-Sulfid handeln. Diese Füllstoffe können mit einem Haftvermittler bzw. Haftvermittlersystem 15 ausgerüstet sein. Die Gesamtmenge an Füll- und/oder Verstärkungsstoffen beträgt gewöhnlich bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen kann nach den allgemein 20 üblichen und bekannten Verfahren erfolgen, beispielsweise durch intensives Mischen der Bestandteile bei erhöhter Temperatur, d.h. im allgemeinen bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes der Komponente A, also bei etwa 160 bis 250 °C, vorzugsweise zwischen 180 und 220 °C in gut mischenden Aggregaten wie Knetern oder Extrudern, vorteilhaft in Zweischnellenextrudern. Üblicherweise werden die 25 pulverförmigen Komponenten zunächst bei Raumtemperatur mechanisch gemischt und anschließend zur vollständigen Homogenisierung aufgeschmolzen.

Bei der Verwendung von Zusatz-, Füll- und Verstärkungsstoffen kann es aber auch vorteilhaft sein, Masterbatches oder Konzentrate davon einzusetzen. Faserförmige 30 Materialien können beispielsweise auch als Endlosmaterial dem Mischaggregat, insbesondere dem Extruder, zugeführt werden.

Das erfindungsgemäße Polyoxymethylen zeichnet sich durch ein ausgewogenes Eigenschaftsspektrum aus. Daraus hergestellte Formteile sind besonders für

den Einsatz im Kontakt mit aggressiven Säuren und aggressiven säurehaltigen Reinigern geeignet. Im Vergleich zu POM-Formmassen, die keine oder nur eine der Komponenten (B) bis (D) beinhalten, sind die erfindungsgemäßen Formmassen sowohl durch einen geringen chemischen Abbau als auch durch einen geringen Verlust mechanischer Eigenschaften insbesondere nach Kontakt mit aggressiven säurehaltigen Reinigern gekennzeichnet.

Zu den möglichen Anwendungsgebieten zählen insbesondere Armaturen, Perlatoren, Entlüftungsventile und Funktionsteile in Spülmaschinen, die überwiegend aus technischen Kunststoffen hergestellt sind. Die Bauteilkomponenten aus Kunststoff kommen dabei direkt oder indirekt über die sogenannte Kapillarwirkung mit den aggressiven Medien in Berührung und können je nach Umgebungsbedingungen relativ schnell geschädigt werden, so daß ihre Funktion nachhaltig gestört wird.

Bei den Armaturen handelt es sich beispielsweise um Mischkartuschen in Einhandhebelmischern (Wasserhahn), wie sie heute meistens in Bädern oder Toiletten eingesetzt werden. Diese zylindrischen Bauteile ermöglichen eine exakte Temperatureinstellung des Wassers, indem der Kalt- bzw. Warmwasserzulauf reguliert wird.

Perlatoren sind sehr filigrane Strahlformer, die bei modernen Wasserhähnen und Brauseköpfen dafür sorgen, daß der austretende Wasserstrahl genügend durchlüftet wird und dadurch seinen mousseusen Charakter bekommt und nicht spritzt. Der Perlator ist in der Regel das letzte Bauteil in der Trinkwasserkette.

Entlüftungsventile kommen in geschlossenen Wasserkreisläufen zum Einsatz, um bei Bedarf Luftvolumen aus dem Leitungssystem zu entfernen. Insbesondere bei Systemen mit chloriertem Wasser können hierbei nur dauerhaft beständige Kunststoffe eingesetzt werden.

Bei den Spülmaschinenfunktionsteilen kann es sich beispielsweise um Überwurfmutter zur Fixierung der rotierenden Sprüharme, um Siebsysteme wie Klarspülersieb, Ablaufsieb etc., oder um die Rollen von Spülkästen, die die Beweglichkeit dieser verschiebbaren Einsätze auch unter Last sicherstellen, handeln.

Beispiele

Für die erfindungsgemäßen Beispiele 5 und 8 sowie für die Vergleichsbeispiele 1 bis 4, 6 und 7 wurden folgende Komponenten eingesetzt:

5

Komponente A

Polyoxymethylencopolymerisat aus 96,6 Gew.-% Trioxan und 3,4 Gew.-% Dioxolan, stabilisiert mit 0,3 Gew.-% phenolischem Antioxidans und 0,2 Gew.-%

10

Tricalciumcitrat. Die Schmelzvolumenrate betrug 8,0 cm³/10 min. (190 °C, 2,16 kg Auflagegewicht nach ISO 1133).

Komponente B

Polyethylenglykol 12000 P der Firma Clariant GmbH; Polyethylenglykol mit mittlerer molarer Masse von 12000.

15

Komponente C: Zinkoxyd aktiv[®] der Bayer AG.

Komponente D1: Melamin, technisch reine Qualität.

20

Komponente D2: Melamincyanurat, technisch reine Qualität.

Komponente D3: Tinuvin 770[®] gehindertes Amin der Ciba Spezialitätenchemie.

25

Das POM-Copolymerisat (A) wurde mit den entsprechenden Gewichtsteilen der Komponenten (B)-(D) gemäß Tabellen 1 und 2 gemischt und in einem Doppelschneckenextruder ZE 25 x 33 D (Firma Berstorff, Hannover, Bundesrepublik Deutschland) bei einer Massetemperatur von 200 °C aufgeschmolzen und anschließend granuliert.

30

Das Granulat wurde 16 Stunden bei 80 °C getrocknet und anschließend zu ISO ¼-Zugstäben (in früherer ISO 527) als Probekörper für die Beständigkeitsversuche und mechanischen Prüfungen gespritzt. Die Verarbeitungsbedingungen wurden nach den Empfehlungen der ISO 9988-2, Stoff-Norm für POM, gewählt. Die Verwendung von ISO ¼-Zugstäben, die nur 1 mm Dicke aufweisen, im Vergleich zu Zugstab Typ 1A

(ISO 527-1,2) mit 4 mm Dicke, ist damit begründet, daß bei kleineren Abmessungen der Probekörper ein deutlich größerer Meßeffect für den Materialabbau und die mechanischen Eigenschaften gefunden wird.

Lagerungen und Messungen:

Vor der Lagerung wurden je fünf Prüfkörper zur Bestimmung des Ausgangsgewichtes gewogen. Fünf weitere Prüfkörper wurden als Nullprobe zur Bestimmung der mechanischen Ausgangseigenschaften im Zugversuch nach ISO 527 mit einer Zuggeschwindigkeit von 12,5 mm/min getestet.

Die gewogenen Probekörper wurden frei hängend vollständig in eine wässrige Lösung aus 10 Gew.-% Phosphorsäure und 1 Gew.-% Mersolat H 40®

(ionisches Tensid der Bayer AG) bei den Beispielen 1 bis 5, bzw. 10 Gew.-% Amidosulfonsäure und 1 Gew.-% Mersolat H 40® bei den Beispielen 6 bis 8

getaucht. Nach etwa 20 Sekunden wurden die Proben herausgezogen und ohne Abwischen der anhaftenden Säure/Tensid-Lösung frei hängend für 24 Stunden in einer klimatisierten Umgebung bei 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 30 % gelagert. Nach diesen 24 Stunden wurden dieselben Probekörper erneut für etwa 20 Sekunden in die Säure/Tensid-Lösung getaucht und danach wiederum wie beschrieben ohne Abwischen für 24 Stunden gelagert. Dieser Tauchzyklus wurde an insgesamt fünf hintereinander folgenden Tagen durchgeführt. Im Anschluß daran wurden die so behandelten Proben für weitere 9 Tage hängend in der klimatisierten Umgebung gelagert. Nach diesen insgesamt 14 Tagen Einwirken der aufkonzentrierten Säure/Tensid-Lösung wurden die 5 Probekörper vorsichtig abgewischt und wiederum gewogen. Die relative Gewichts Differenz in Bezug zum Ausgangsgewicht wurde bestimmt. Anschließend wurde mit den gelagerten Proben ein Zugversuch nach ISO 527 mit einer Zuggeschwindigkeit von 12,5 mm/min durchgeführt.

Tabelle 1 enthält die Zusammensetzung der Materialien mit den entsprechenden Prüfergebnissen für Tauchversuche in einer Lösung aus 10 Gew.-% Phosphorsäure und 1 Gew.-% Mersolat H 40®.

Tabelle 1	Vergleichs- beispiel 1	Vergleichs- beispiel 2	Vergleichs- beispiel 3	Vergleichs- beispiel 4	Beispiel 5
Komponente A [Gew.-%]	100	99,8	97,8	97,0	96,9
Komponente B [Gew.-%]	-	-	2,0	2,0	2,0
Komponente C [Gew.-%]	-	-	-	-	1,0
Komponente D1 [Gew.-%]	-	0,2	0,2	-	0,1
Komponente D2 [Gew.-%]	-	-	-	1,0	-
Rel. Gewichts Differenz [%]	-41,3	-28,4	-15,9	-17,1	-13,1
Bruchdehnung vor Lagerung [%]	72,9	69,4	70,4	46,3	72,7
Bruchdehnung nach Tauchversuch [%]	4,3	7,0	32,2	23,2	48,3

Durch Zugabe der Komponenten B, C und D im angegebenen Konzentrationsbereich wird der Materialabbau wesentlich verringert. Die besten Ergebnisse unter möglichst geringem Verlust an Bruchdehnung und geringem Materialabbau werden mit einer

5 erfindungsgemäßen Kombination der Komponenten B, C und D1 erzielt.

Bei den gewählten Tauchversuchsbedingungen wird die Gewichtsänderung auf etwa 1/3 des ursprünglichen Wertes (bei 100 Gew.-% A) reduziert, der relative Verlust an

10 Bruchdehnung durch den Tauchversuch wird von über 90 % auf etwa 30 % reduziert. Die Ausgangsdehnung ist beim erfindungsgemäßen Beispiel 5 gegenüber dem unmodifizierten Material (Vergleichsbeispiel 1) nahezu unverändert.

Tabelle 2 enthält die Zusammensetzung der Materialien mit den entsprechenden Prüfergebnissen für Tauchversuche in einer Lösung aus 10 Gew.-% Amidosulfonsäure und 1 Gew.-% Mersolat H 40®.

Tabelle 2	Vergleichs- beispiel 6	Vergleichs- beispiel 7	Beispiel 8
Komponente A [Gew.-%]	100	98,7	96,9
Komponente B [Gew.-%]	-	1,0	2,0
Komponente C [Gew.-%]	-	-	1,0
Komponente D1 [Gew.-%]	-	0,1	0,1
Komponente D3 [Gew.-%]	-	0,2	-
Rel. Gewichtsdiffereenz [%]	-33,7	-19,6	-14,4
Bruchdehnung vor Lagerung [%]	72,9	85,4	72,7
Bruchdehnung nach Tauchversuch [%]	0,1	4,6	20,7

Durch Zugabe der Komponenten B, C und D im angegebenen Konzentrationsbereich wird der Materialabbau wesentlich verringert. Die besten Ergebnisse unter möglichst geringem Verlust an Bruchdehnung und geringem Materialabbau werden mit einer erfindungsgemäßen Kombination der Komponenten B, C und D1 erzielt.

Bei den gewählten Tauchversuchsbedingungen wird die Gewichtsänderung auf weniger als die Hälfte des ursprünglichen Wertes (bei 100 Gew.-% A) reduziert, der nahezu vollständige Verlust an Bruchdehnung durch den Tauchversuch wird deutlich reduziert. Die Ausgangsdehnung ist beim erfindungsgemäßen Beispiel 8 gegenüber dem unmodifizierten Material (Vergleichsbeispiel 6) nahezu unverändert.

Patentansprüche

1. Polyoxymethylen mit verbesserter Stabilität gegen Säuren, enthaltend
 - A 84 bis 99,79 Gew.-% mindestens eines Polyoxymethylenhomo- oder
 - 5 copolymerisats,
 - B 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens eines Polyalkylenglykols,
 - C 0,1 bis 10 Gew.-% Zinkoxyd und
 - D 0,01 bis 1 Gew.-% eines oder mehrerer stickstoffhaltiger Costabilisatoren,wobei die Summe der Gewichtsprocente der Komponenten A bis D 100% ergibt.
- 10 2. Polyoxymethylen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Polyalkylenglykol 0,5 bis 5 Gew.-% beträgt.
3. Polyoxymethylen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der
- 15 Anteil an Zinkoxyd 0,5 bis 5 Gew.-% beträgt.
4. Polyoxymethylen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als stickstoffhaltiger Costabilisator mindestens eine Amino-, Amid-, Hydrazin- oder Harnstoffverbindung oder ein gehindertes Amin, vorzugsweise Melamin
- 20 eingesetzt wird.
5. Polyoxymethylen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil stickstoffhaltiger Costabilisatoren 0,03 bis 0,3 Gew.-% beträgt.
- 25 6. Polyoxymethylen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß bei Probekörpern in Form von 1 mm dicken ISO ¼-Zugstäben, hergestellt aus einem Granulat erhalten durch Aufschmelzen und Granulieren einer Mischung aus den Komponenten A-D, die fünf Tage hintereinander jeweils 20 Sekunden lang vollständig in eine wässrige Lösung aus 10 Gew.-%
- 30 Phosphorsäure und 1 Gew.-% Mersolat H 40® getaucht, anschließend herausgezogen und ohne Abwischen der anhaftenden Säure/Tensid-Lösung frei hängend für 24 Stunden in einer klimatisierten Umgebung bei 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 30 % gelagert wurden und anschließend für weitere 9 Tage hängend in der klimatisierten Umgebung gelagert wurden, die

relative Gewichtsänderung im Vergleich zu Prüfstäben, die auf die gleiche Weise hergestellt aber nicht der Säure/Tensid-Lösung ausgesetzt wurden, weniger als 15 % beträgt.

- 5 7. Polyoxymethylen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die relative Gewichtsänderung der Prüfkörper aus den Komponenten A-D ein Drittel oder weniger der relativen Gewichtsänderung ermittelt an Prüfkörpern aus 100 Gew.-% der Komponente A beträgt.
- 10 8. Verwendung eines Polyoxymethylens nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von Formteilen für den Einsatz im Kontakt mit aggressiven Säuren und aggressiven säurehaltigen Reinigern.
- 15 9. Verwendung von Formteilen aus einem Polyoxymethylen nach einem der Ansprüche 1 bis 7 für Anwendungen im Sanitär- und Weißgerätebereich.
10. Verwendung von
- B 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens eines Polyalkylenglykols,
- C 0,1 bis 10 Gew.-% Zinkoxyd und
- 20 D 0,01 bis 1 Gew.-% eines oder mehrerer stickstoffhaltiger Costabilisatoren auf 84 bis 99,79 Gew.-% mindestens eines Polyoxymethylenhomo- oder copolymerisats (A), wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A bis D 100% ergibt, zur Verbesserung der Säurestabilität des Polyoxymethylenhomo- oder copolymerisats oder daraus hergestellter Formteile.
- 25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/08539

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L59/02 C08L59/00 C08K3/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	EP 1 057 868 A (TICONA GMBH) 6 December 2000 (2000-12-06) page 3, line 12 - line 17 claim 1	1-10
A	WO 93 13166 A (HOECHST CELANESE CORP) 8 July 1993 (1993-07-08) example 1	1-10
A	US 5 393 813 A (SCHAUHOFF STEPHANIE ET AL) 28 February 1995 (1995-02-28) cited in the application column 3, line 32 - line 61	1-10

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 December 2000

Date of mailing of the international search report

02/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Paalman, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. nat. Appl. No.

PCT/EP 00/08539

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 11, 26 December 1995 (1995-12-26) & JP 07 228751 A (POLYPLASTICS CO), 29 August 1995 (1995-08-29) abstract *** comparative example 5 **** -----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08539

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1057868	A	06-12-2000	DE 19925491 A	14-12-2000
WO 9313166	A	08-07-1993	BR 9206977 A	05-12-1995
			DE 69225907 D	16-07-1998
			DE 69225907 T	15-10-1998
			EP 0618940 A	12-10-1994
			ES 2118931 T	01-10-1998
			JP 7503262 T	06-04-1995
			MX 9207506 A	01-07-1993
US 5393813	A	28-02-1995	DE 4236465 A	28-04-1994
			AT 154625 T	15-07-1997
			DE 59306783 D	24-07-1997
			DK 595137 T	01-12-1997
			EP 0595137 A	04-05-1994
			ES 2105040 T	16-10-1997
			GR 3024599 T	31-12-1997
			IL 107304 A	30-09-1997
			JP 6192540 A	12-07-1994
			PL 300835 A	16-05-1994
JP 07228751	A	29-08-1995	NONE	



2

3

4

5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. .nales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08539

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L59/02 C08L59/00 C08K3/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	EP 1 057 868 A (TICONA GMBH) 6. Dezember 2000 (2000-12-06) Seite 3, Zeile 12 - Zeile 17 Anspruch 1 ---	1-10
A	WO 93 13166 A (HOECHST CELANESE CORP) 8. Juli 1993 (1993-07-08) Beispiel 1 ---	1-10
A	US 5 393 813 A (SCHAUHOFF STEPHANIE ET AL) 28. Februar 1995 (1995-02-28) in der Anmeldung erwähnt Spalte 3, Zeile 32 - Zeile 61 ---	1-10

-/--



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Dezember 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/01/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Paalman, R

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 11, 26. Dezember 1995 (1995-12-26) & JP 07 228751 A (POLYPLASTICS CO), 29. August 1995 (1995-08-29) Zusammenfassung *** comparative example 5 **** -----</p>	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 00/08539

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1057868	A	06-12-2000	DE	19925491 A	14-12-2000
WO 9313166	A	08-07-1993	BR	9206977 A	05-12-1995
			DE	69225907 D	16-07-1998
			DE	69225907 T	15-10-1998
			EP	0618940 A	12-10-1994
			ES	2118931 T	01-10-1998
			JP	7503262 T	06-04-1995
			MX	9207506 A	01-07-1993
US 5393813	A	28-02-1995	DE	4236465 A	28-04-1994
			AT	154625 T	15-07-1997
			DE	59306783 D	24-07-1997
			DK	595137 T	01-12-1997
			EP	0595137 A	04-05-1994
			ES	2105040 T	16-10-1997
			GR	3024599 T	31-12-1997
			IL	107304 A	30-09-1997
			JP	6192540 A	12-07-1994
			PL	300835 A	16-05-1994
JP 07228751	A	29-08-1995	KEINE		

